

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-273505

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 4/52  
4/622  
20/18C 0 8 F 4/52  
4/622  
20/18

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-91374

(22)出願日 平成9年(1997)3月27日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 刀棚 誠司

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 野殿 光史

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54)【発明の名称】 ポリ (メタ) アクリル酸エステルの製造法

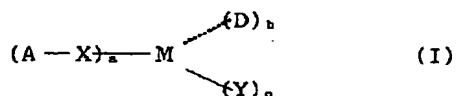
(57)【要約】

い (メタ) アクリル酸エステルを重合する。

【課題】 立体規則性を任意に制御できるポリ (メタ)  
アクリル酸エステルの製造法を提供する。

【解決手段】 式 (I) で示される金属化合物

【化1】

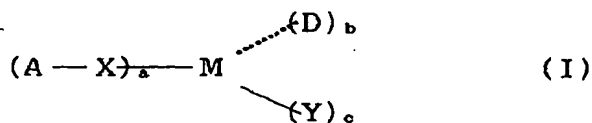


(式中、A-XおよびYは一価の配位子を表し、Aは芳香族炭化水素残基、または炭素数1~20の炭化水素基、アルコキシ基およびアリールオキシ基からなる群から選択された炭素数1~20の炭化水素残基で2つ以上のAが互いに炭化水素基、Si含有基、O、N、S原子を介して結合していてもよいし、基を介さず結合していてもよい。XはO、NR (R: H、炭素数1~20の炭化水素基)、S原子、YはH原子、炭素数1~20の炭化水素基またはハロゲン原子。Dは溶媒分子、a、b、cはそれぞれ $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 6$ 、 $2 \leq a + c \leq 4$ の整数、Mは周期律表 III b 族または IV b 族遷移金属元素を示す。) と、有機Al化合物を重合開始剤として用

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (I) で示される少なくとも一種の金属化合物

【化 1】



(式中、A-XおよびYは一価の配位子を表し、Aは芳香族炭化水素残基、またはハロゲン、ケイ素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基を有していてもよい炭素数 1~20 の炭化水素基、アルコキシ基およびアリールオキシ基からなる群から選択された置換基を有していてもよい炭素数 1~20 の炭化水素残基であり、2 つ以上のAが互いに炭化水素基、ケイ素含有基、O、N、S原子を介して結合していてもよいし、基を介さず結合していてもよい。XはO、NR、S原子であり、Rは水素原子または炭素数 1~20 の炭化水素基である。Yは水素原子、炭素数 1~20 の炭化水素基またはハロゲン原子である。Dは溶媒分子である。a、b、cはそれぞれ  $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 6$ 、 $2 \leq a+c \leq 4$  の整数である。Mは周期律表 III b 族または IV b 族遷移金属元素を示す。) と、少なくとも一種の有機アルミニウム化合物とからなる成分を重合開始剤として用いることを特徴とするポリ (メタ) アクリル酸エステルの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる重合開始剤を用いたポリ (メタ) アクリル酸エステルの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、金属化合物を用いてポリ (メタ) アクリル酸エステルを製造する方法として、2 価希土類金属化合物を用いるビニル重合体の製造方法 (特開平 2-258808 号公報) および 3 価希土類金属化合物を用いるポリ (メタ) アクリル酸エステルの製造方法 (特開平 3-263412 号公報) が知られている。これらの方法において、重合開始剤として用いる希土類金属化合物の配位子は、アルキル基置換あるいはアルキルシリル基置換されたシクロペンタジエニル基等の  $\pi$  配位子である。これら希土類金属化合物を重合開始剤として用いることにより、分子量分布が狭く、かつ高分子量のシンジオタクティックポリメタクリル酸エステルを得ることができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記アルキル基置換あるいはアルキルシリル基置換シクロペンタジエニル基を配位子として有する有機希土類金属化合物による (メタ) アクリル酸エステルの重合は、得られるポリメタクリル酸エステルの立体規則性を任意に制御

することができないという問題点を有しており、ポリメタクリル酸エステルの立体規則性を制御可能な重合開始剤系の出現が望まれている。

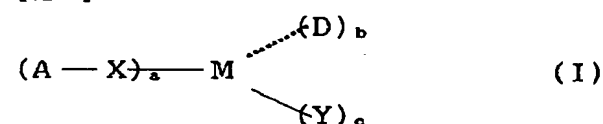
【0004】本発明者等は、上述した従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、特定の少なくとも一種の金属化合物と、少なくとも一種の有機アルミニウム化合物とからなる重合開始剤存在下において、ポリメタクリル酸エステルの立体規則性を任意に制御可能な重合系を見出し、本発明に到達したものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式 (I) で示される少なくとも 1 種の金属化合物

【0006】

【化 2】



【0007】(式中、A-XおよびYは一価の配位子を表し、Aは芳香族炭化水素残基、またはハロゲン、ケイ素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基を有していてもよい炭素数 1~20 の炭化水素基、アルコキシ基およびアリールオキシ基からなる群から選択された置換基を有していてもよい炭素数 1~20 の炭化水素残基であり、2 つ以上のAが互いに炭化水素基、ケイ素含有基、O、N、S原子を介して結合していてもよいし、基を介さず結合していてもよい。XはO、NR、S原子であり、Rは水素原子または炭素数 1~20 の炭化水素基である。Yは水素原子、炭素数 1~20 の炭化水素基またはハロゲン原子である。Dは溶媒分子である。a、b、cはそれぞれ  $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 6$ 、 $2 \leq a+c \leq 4$  の整数である。Mは周期律表 III b 族または IV b 族遷移元素を示す。) と、少なくとも一種の有機アルミニウム化合物とからなる成分を重合開始剤として用いることを特徴とするポリ (メタ) アクリル酸エステルの製造法にある。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は上記式 (I) で示される金属化合物の少なくとも 1 種と、有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を重合開始剤として (メタ) アクリル酸エステルを重合することを特徴としている。上記式 (I) において用いられる金属原子Mとしては、周期律表第 III b 族の原子番号 21~71 の元素、すなわち Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Ga、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybまたは Lu、および第 IV b 族の Ti、Zr、Hf が挙げられる。これら元素のうち好ましいのは Y、Sm および Yb であり、さらに好ましいのは Sm である。

【0009】また、上記式 (I) における D の溶媒分子としては、テトラヒドロフラン、ピリジン、ジエチルエ

ーテル、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメトキシエタン等が挙げられるが、好ましくはテトラヒドロフランである。

【0010】上記式(I)で示される金属化合物において用いられる配位子A-XのAは、芳香族炭化水素残基、またはハロゲン、ケイ素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、リン含有基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素基、アルコキシ基およびアリールオキシ基からなる群から選択された置換基を有していてもよい炭素数1~20の炭化水素残基であり、2つ以上のAが互いに炭化水素基、ケイ素含有基、O、N、S原子を介して結合していてもよいし、基を介さず結合していてもよい。XはO、NR、S原子であり、Rは水素原子または炭素数1~20の炭化水素基である。好ましくは、上述した置換基を有していてもよい炭素数1~20の芳香族炭化水素残基である。

【0011】式(I)の金属化合物における配位子A-Xの具体的な化合物としては以下のものが例示される。メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、イソブトキシドなどのアルキルアルコキシド基；フェノキシド、2, 2'-ビフェノキシド、2-メチル-6-tert-ブチルフェノキシド、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノキシド、 $\alpha$ -ナフトキシド、 $\beta$ -ナフトキシド、フェニルフェノキシド、p-(メトキシエチル)フェノキシド、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシド)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノキシド)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシド)、2, 2'-ビス(ナフトキシド)、2, 2'-ビス(4-メトキシ-6-tert-ブチルフェノキシド)、2, 2'-ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド)、3, 3'-ビス(トリメチルシリル)-1, 1'-ビス-2, 2'-ナフトキシドなどのアリールオキシド基；ジエチルアミド、ジイソブチルアミド、ジ-2-エチルヘキシルアミド、ビス(トリメチルシリル)アミド、N, N-ジフェニルアミド、ジアリルアミド、ジイソプロピルアミドなどのアミド基；メチルチオレート、エチルチオレート、イソプロピルチオレート、n-ブチルチオレート、tert-ブチルチオレート、n-オクチルチオレート、n-ドデシルチオレート、tert-ドデシルチオレート、フェニルチオレート、tert-アミルチオレート、n-ヘキシルチオレート、n-ヘプチルチオレート、シクロペンチルチオレート、シクロヘキシルチオレート、ベンジルチオレート、2-ナフタレンチオレート、o-トルエンチオレート、m-トルエンチオレート、p-トルエンチオレート、5-tert-ブチル-2-メチルフェニルチオレートなどのチオレート基；アセチルアセトネート、カルボキシレート、 $\beta$ -アミノケトン、 $\beta$ -ジケトン、

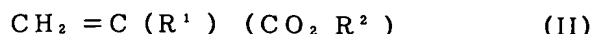
$\beta$ -ケトイミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくはアリールオキシド基であり、さらに好ましくは2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド基である。

【0012】上記式(I)で示される金属化合物における配位子Yは、水素原子、炭素数1~20の炭化水素基またはハロゲン原子である。好ましいものとしては、メチル基、ブチル基などの飽和炭化水素基が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0013】本発明において式(I)で示される金属化合物とともに用いられる有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド；アルミニウムトリエトキシド、ジエチルアルミニウムモノメトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、ジメチルアルミニウム(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、メチルアルミニウム-ビス-(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、アルミニウム-トリス-(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)等のアルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基含有アルミニウム化合物；メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等のアルミノキサン類が例示されるが、好ましくはアルコキシ基、フェノキシ基、アミド基含有アルミニウム化合物であり、さらに好ましくは、メチルアルミニウム-ビス-(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)である。

【0014】本発明において用いられる(メタ)アクリル酸エステルとしては、下記式(II)で示されるものである。

【化3】



【0015】(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^2$ は脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、およびア

ミン、エーテル等の官能基を含む炭化水素基よりなる群から選択される1価の基を示す。)

【0016】上記式(II)で示される(メタ)アクリル酸エステルを具体的に示せば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*sec*-ブチル、メタクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*sec*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸アリル、アクリル酸ビニル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの中好ましくはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチルである。

【0017】上述した(メタ)アクリル酸エステルの重合は、不活性気体中で式(I)で示される金属化合物と有機アルミニウム化合物とを重合開始剤として用い、

(メタ)アクリル酸エステルおよび重合開始剤を反応容器に所定量仕込んで行う。その仕込み比(モル比)は、金属化合物1に対して、有機アルミニウム化合物のアルミニウム単位が0.1~100、(メタ)アクリル酸エステル100~10000の範囲である。好ましくは、金属化合物1に対して、有機アルミニウム化合物のアルミニウム単位0.1~20、(メタ)アクリル酸エステル400~5000の範囲である。

【0018】例えば、式(I)の化合物のうち、2分子の2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシドを配位子として有するSm金属化合物を重合開始剤として用いた場合、重合開始剤に対して有機アルミニウム化合物のモル比がおおよそ0.1~3の場合70~90%のシンジオタクティシティーを有するポリ(メタ)アクリル酸エステル、モル比がおおよそ4の場合はそれぞれ45%程度のシンジオタクティシティーとアイソタクティシティーを有するポリ(メタ)アクリル酸エステル、モル比がおおよそ4.5以上の場合は50~70%のアイソタクティシティーを有するポリ(メタ)アクリル酸エステルを得ることができる。

【0019】(メタ)アクリル酸エステルの重合に際して用いられる不活性気体としては、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられるが、好ましくはアルゴンである。

【0020】(メタ)アクリル酸エステル単量体は、カルシウムハイドライドおよびモレキュラーシーブによって十分に乾燥したものを重合に供する直前に不活性気体下で蒸留したものをを用いるのが好ましい。

【0021】重合は、通常、-78~200℃の温度範囲で行われるが、好ましくは-40~100℃である。

【0022】本発明において用いられる重合開始剤は、通常固体として得られたものを重合に供するが、重合開始剤の調製溶液をそのまま使用することもできるし、得られた固体を適当な溶媒に溶解して使用することもできる。

【0023】重合には必ずしも溶媒を必要としないが、溶媒を用いる場合は、ベンゼン、トルエン、キシレンのような炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルのようなエーテル類等の使用ができるが、いずれも完全に脱気乾燥したものをを用いるのが好ましい。溶媒を用いる場合、その使用量は、(メタ)アクリル酸エステル1重量部に対して0.5~20重量部の範囲であることが好ましい。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。なお、説明中、金属化合物の同定、および重合体の立体規則性の測定は<sup>1</sup>H-NMRによった。

【0025】(金属化合物の合成)乾燥アルゴンガスで十分に置換した300mlフラスコに、水素化カリウム56mmolとテトラヒドロフラン100mlを入れ、0℃に冷却して、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール56mmolのテトラヒドロフラン溶液20mlを滴下した。滴下終了後、徐々に反応温度を室温に上げ、さらに2時間攪拌した。これにヨウ化サマリウム(II)のモル濃度が0.1Mテトラヒドロフラン溶液280mlを加え、室温で6時間攪拌した。析出したテトラヒドロフラン不溶物を遠心分離にて除去し、テトラヒドロフランを留去後トルエン可溶部を濃縮再結晶し、目的生成物(BHT)<sub>2</sub>Sm(thf)、(BHTは2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド、thfはテトラヒドロフランを表す。以下同じ。)を紫色結晶として得た(収率84%)。

【0026】(有機アルミニウム化合物の合成)乾燥アルゴンガスで十分に置換した200mlフラスコに、トルエン100mlを入れ-78℃に冷却した。そこに、トリメチルアルミニウム-ヘキサン溶液(15wt%)15mlを加え、次いで滴下漏斗により2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール(43.4mmol)のトルエン溶液を1時間かけて滴下し、さらに攪拌しながら室温まで反応温度を上昇させた。室温で6時間攪拌した後、溶媒を減圧下留去し、メチルアルミニウム-ビ

7

スー(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)の粗生成物を得た。さらに、トルエン-ヘキサン混合溶媒より再結晶し、目的生成物を無色結晶として純粋に得ることができた(収率92%)。

【0027】[実施例1]乾燥アルゴンガスで十分に置換した60mlシュレンクチューブ内で、重合開始剤として、上述の方法によって合成した(BHT)<sub>2</sub>Sm(thf)<sub>4</sub>(0.1mmol)とメチルアルミニウム-ビス-(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)(0.38mmol)のトルエン溶液19mlを調製し、磁気攪拌機を用いて反応容器内の温度を-78℃に調整した。これにカルシウムハイドライドおよびモレキュラーシーブにより乾燥したメタクリル酸メチル1.0mlをシリンジで加えた。1時間攪拌後、反応溶液に少量のメタノールを加え重合反応を停止させた後、反応溶液を多量のヘキサン中に入れてポリマーを析出させ、ろ過、洗浄、乾燥して、シンジオタクティシティー42%、ヘテロタクティシティー10%、アイソタクテ

8

ィシティー48%のポリメチルメタクリル酸メチル(PMMA)を0.83g得た。

【0028】[実施例2]用いるメチルアルミニウム-ビス-(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)の量を0.5mmolとした以外は実施例1と同様に行い、アイソタクティシティー70%、ヘテロタクティシティー10%、シンジオタクティシティー20%のPMMAを0.45g得た。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、重合開始剤を構成する金属化合物と有機アルミニウム化合物とのモル比を変化させることで、所望の立体規則性を有する高分子量のポリメタクリル酸エステルを得ることが可能となり、生成する重合体の熱的物性を制御しうる製造法であって工業的に極めて有用である。本発明によって得られるポリ

(メタ)アクリル酸エステルは、着色が少なく、耐熱性に優れており、フィルム、シート、コーティング材料や各種成形材料に使用できる。

10